

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—149178

⑬ Int. Cl.³

C 04 B 39/12
37/02
// B 32 B 5/18
F 01 N 7/08
7/14
7/18

識別記号

厅内整理番号
6625-4G
6625-4G
7603-4F
6477-3G
6477-3G
6477-3G

⑭ 公開 昭和55年(1980)11月20日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑮ セラミックスと金属の複合耐熱構造体およびその製造方法

⑯ 特 願 昭54—53444
⑰ 出 願 昭54(1979)5月2日

⑱ 発明者 佐々正
東京都江東区豊洲3丁目1番15
号石川島播磨重工業株式会社技術研究所内
⑲ 発明者 大川原晃
東京都江東区豊洲3丁目1番15

号石川島播磨重工業株式会社技術研究所内

⑳ 発明者 古賀新
東京都江東区豊洲3丁目1番15
号石川島播磨重工業株式会社技術研究所内
㉑ 出願人 石川島播磨重工業株式会社
東京都千代田区大手町2丁目2番1号
㉒ 代理人 弁理士 鴨志田次男
最終頁に続く

明細書

1. 発明の名称

セラミックスと金属の複合耐熱構造体およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 一般式 $Si_{6-z}Al_zO_2N_{8-z}$ で表わされる β' 型 $Si - Al - O - N$ 化合物のうち $0.5 < Z < 4.5$ のもの、15R型 $Si - Al - O - N$ 化合物、またはこれらの混合物 90% 以上より成り、Al 含有量が 5 重量% 以上、かつ気孔率 5 ~ 30 重量% のセラミックス焼結体が高温側になるように金属で焼ぐられた構造のセラミックスと金属の複合耐熱構造体。

2. 一般式 $Si_{6-z}Al_zO_2N_{8-z}$ で表わされる β' 型 $Si - Al - O - N$ 化合物粉、15R型 $Si - Al - O - N$ 化合物粉、塗化珪素粉、塗化アルミニウム粉、シリカ粉、アルミナ粉、珪素粉、アルミニウム粉のうち二種またはそれ以上の原料粉を所定の化学組成が得られるように配合したのち混練焼込み法により成形し、この成形体を含塗素雰囲気

中で焼結して一般式 $Si_{6-z}Al_zO_2N_{8-z}$ で表わされる β' 型 $Si - Al - O - N$ 化合物のうち $0.5 < Z < 4.5$ のもの、15R型 $Si - Al - O - N$ 化合物、またはこれらの化合物の混合物 90% 以上より成り、かつ Al 5 重量% 以上を含有し、気孔率 5 ~ 30 重量% のセラミックス焼結体とし、該焼結体を鋼型に組みこみ、これに熔融金属を鋼こんで前記焼結体を該金属で焼ぐるむことを特徴とするセラミックスと金属の複合耐熱構造体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

この発明はセラミックスを金属で焼ぐるんだ構造の耐熱構造体およびその製造方法に係る。

例えばディーゼル機関或いはガソリン機関の排気マニホールドまたは燃焼室等の高温機器部品において、従来の耐熱金属のみから成る構造では金属材料の耐熱温度に限度があるので、それ以上に作動温度を上げることは難かしいし、水冷等の冷却を行なながら作動させたのでは熱損失が大きくなる。

ところで、ディーゼル機関やガソリン機関では

製造方法を提供することを目的とし、

一般式 $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ で表わされる β' 型 $\text{Si}-\text{Al}-\text{O}-\text{N}$ 化合物のうち $0.5 < z < 4.5$ のもの、15R型 $\text{Si}-\text{Al}-\text{O}-\text{N}$ 化合物、またはこれらの化合物 90% 以上より成り、 Al 含有量が 5 重量% 以上、かつ気孔率 5 ~ 30 容積% のセラミックス焼結体が高温耐熱性になるように金属で飼ぐるされた構造のセラミックスと金属の複合耐熱構造体、ならびに一般式 $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ で表わされる β' 型 $\text{Si}-\text{Al}-\text{O}-\text{N}$ 化合物粉、15R型 $\text{Si}-\text{Al}-\text{O}-\text{N}$ 化合物粉、窒化珪素粉、窒化アルミニウム粉、シリカ粉、アルミナ粉、珪素粉、アルミニウム粉のうち二種またはそれ以上の原料粉を所望の化学組成が得られるように配合したのち混練飼込み法により成形し、この成形体を含窒素雰囲気中で焼結して一般式 $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ で表わされる β' 型 $\text{Si}-\text{Al}-\text{O}-\text{N}$ 化合物のうち $0.5 < z < 4.5$ のもの、15R型 $\text{Si}-\text{Al}-\text{O}-\text{N}$ 化合物、またはこれらの化合物の混合物 90% 以上で、かつ Al 5 重量% 以上を含有し、

4

燃費向上のため高温の排気を利用する過給機を使用するようになつて来たが、排気温度が高くなるにつれて、排気マニホールドや過給機車室等の温度も上昇するので、一層耐熱性の高い耐熱合金を使用しなければならない。しかしながら排気温度が 1000°C に近づくようになると使用できる金属材料は殆んど見当らなくなるのが現状である。

一方、既とんどの金属材料の使用が困難となる 1000°C 近辺またはそれ以上の高溫でもセラミックス材料の多くは十分な安全性を有している。しかしながらこれらのセラミックスの多くは非常に脆い性質を有し、金属材料と比較して機械的特性に対する信頼性に欠ける欠点がある。従つて上記の熱機関部品の如き機械部品に対してはセラミックスを単体の形で使用することは困難であると考えられて来た。

本発明はディーゼル機関、ガソリン機関排気マニホールド、ターボ過給機車室、等の熱機関の高温ガス発生部或いは流路の構造体として好適なセラミックスと金属との複合耐熱構造体およびその

3

主導入

気孔率 5 ~ 30 容積% のセラミックス焼結体とし、該焼結体を飼混に組みこみ、これに溶融金属を飼こんで前記焼結体を該金属で飼ぐるむことを特徴とするセラミックスと金属の複合耐熱構造体の製造方法に係る。

前記の熱機関においては高温ガスにさらされる部分の器壁温度を 1000°C 近辺又はそれ以上にしようとするとき金属材料の使用は困難になり、一方セラミックス材料はそのような温度に対する耐熱性は十分にあつても機械的特性についての信頼性が低い。

本発明の構造体は高温ガスに直接触れる器壁に耐熱性のセラミックスを用い、その外側を金属材料で包むように飼ぐるみ、これによつて機械的強度を持たせる構造としたものである。このようにセラミックスを金属で飼ぐるんだ構造体は公知であるが、セラミックスとして適當なものが得られないため普及していない。

発明者はこれまで種々研究を重ねた結果、 β' -窒化珪素型珪素・アルミニウム・酸素・窒素化合

物（以下 β' 型 $\text{Si}-\text{Al}-\text{O}-\text{N}$ という）または 15R 型窒化アルミニウム型珪素・アルミニウム・酸素・窒素化合物（以下 15R 型 $\text{Si}-\text{Al}-\text{O}-\text{N}$ という）を主成分とする化学組成を有し、 Al を 5 重量%（以下、% は特に指示しないときは重量% を意味する）以上含有し、気孔率 5 ~ 30 容積% のセラミックスの所望の形状の焼結体を金属で飼ぐるんだ複合構造体が優れた性能を有することを知つた。

β' 型 $\text{Si}-\text{Al}-\text{O}-\text{N}$ は β 型窒化珪素の結晶構造を有し、一般式 $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ で示され、一般には z は 0 ~ 約 4.5 の間で逐段的に変り得ることが知られている。本発明ではこのうち z が 0.5 以上のもの、換言すれば Al 含有量として 5% 以上の組成のものを使用する。

15R 型 $\text{Si}-\text{Al}-\text{O}-\text{N}$ は窒化アルミニウム類似の層状結晶構造を有し、結晶構造上 15R 型に分類される。本発明の目的には前者と同様このセラミックスも使用できる。

これら二つのセラミックスの組成領域の概要は

5

6

(MgO)、イットリヤ(Y_2O_3)、ジルコニア(ZrO_2)のような焼結促進剤が若干添加されても本発明に係る構造体の性能に大きな影響はなく、その許容量は約10%である。或いはまたその他の偶発的にはいつて来る物質が若干混在しても、それが約1%以下であれば同様に許容できる。ただし上記いずれの場合においても鋼ぐるみの際に溶融金属とセラミックスが反応するのを防ぐため、セラミックス中に β -Al₂O₃が5%以上含まれるようになることが必要である。

本発明においてはこれらセラミックス焼結体の気孔率は5~30容積%とする。複合構造体の外側にある金属部を断熱し、保護するため内側のセラミックス焼結体の熱伝導度を下げる目的で5容積%以上の気孔率を持つことが望ましく、また緻密で気孔率が小さいとセラミックス中空焼結体を溶融金属で鋼ぐるむ際に熱衝撃によつて破壊し易いので、この点からも気孔率は5容積%以上とするのがよい。一方、気孔率が30容積%以上になるとセラミックス焼結体の強度が低下し、充分な

3字削除
4字挿入

第1図に示してある。本発明のセラミックスとしてこの組成領域のセラミックスを使用する理由について述べれば、このセラミックスは1000~1400°Cの燃焼ガスにさらされても熱的には十分安定であり、また十分な耐食性を有し、その上このセラミックスで製作した中空構造体を溶融金属で鋼ぐるむ際にも充分な両立性を有することが研究の結果明らかになつた。ただし β -型Si-Al-O-N系でAl₂O₃が5%以下のセラミックスは溶融鉄の如き金属で鋼ぐるむ際溶損され易く、これらの金属で鋼ぐるむのには不適当であり、Al₂O₃含有量は5%以上とすることが望ましい。

また本発明に使用するセラミックスとしてはその組成が必ずしも β -型Si-Al-O-Nが10%であること、或いは15R型Si-Al-O-Nが10%であることは必要ではなく、 β -型と15R型とが混合していてもよい。更に、 β -型および15R型Si-Al-O-Nのほかに第1図に示される他の関連化合物(Al_2O_3 、 AlN 、 SiO_2 など)が多少混在したり、或いはマグネシア

(7)

(8)

性能が得られなくなるので、気孔率の上限は30容積%とする。

上記の組成と気孔率を有するセラミックスと金属との複合耐熱構造体を得るための製造方法としては第2図に示すフローシートによる方法が好ましい。すなわち、第2図に示すように窒化珪素(Si_3N_4)、窒化アルミニウム(AlN)、シリカ、アルミナ、珪素、アルミニウム、 β -型Si-Al-O-N、15R型Si-Al-O-Nの中から前記の所要の組成となるように原料粉を配合して得た混合粉を泥漿鉄込み法によつて所望の形状の成形体とする。成形体の製造法として泥漿鉄込み法を用いる理由は、本発明のセラミックス成形体は比較的薄内の中空構造で、かつ複雑な形状を有するため、この方法が最も適していることが判つたためである。

泥漿鉄込み法では、原料粉末を水または有機溶媒と混合し、界面活性剤を添加して、吸水性の鉄型の中へ流し込むことによつて所望の形状の成形体が得られる。またこの場合、必ずしも所望の形状を

初めから一体に成形する必要はなく、適當な形状に分割したセラミックス分割片を先ず製作し、これらの分割片を適當な接着剤によつて接着して一體構造の所定の成形体としてもよい。

このようにして得られた成形体は加熱によつて溶媒を充分除去した後、窒素を含有する非酸化性雰囲気中において加熱して焼結させる。焼結の際にこの様な雰囲気が必要である理由は、原料粉末中に珪素やアルミニウムを含む場合には、これによつて窒化反応を起こさせ、またはこれらを含まない場合にも、原料中の窒化物の分解を防ぐ必要があるためである。この焼結によつて、焼結体を目的とする気孔率まで緻密化せると共に、目的とする β -型Si-Al-O-N又は15R型Si-Al-O-Nの組成になるよう焼結化を計る。所望の気孔率を得るためには、原料粉末の粒度及び組成に応じて焼結の温度と時間を選択しなければならない。焼結温度としては多くの場合1500~1750°Cの間が適當である。

このセラミックス焼結体を、必要に応じてダイ

1字削除

(9)

(10)

アモンド砥石で研削するなどの加工を行なつた後、鋳型のキャビティ面に組み込み、セラミックス焼結体の外側を所望の金属によつて後述するように鋳ぐるんで、セラミックスと金属の複合耐熱構造体を得る。

セラミックス焼結体の外側を鋳ぐるむ金属としては目的に応じて、鉄基金属、ニッケル基金属、コバルト基金属等を用いることができる。

鋳ぐるみの方法は通常の鋳造法における鋳ぐるみの場合と同様にまず構造体の外側になる金属部分の外形に対応する形状の内面をもつた錫型（おも型）を砂型で製作し、その中に中子を組込むのと同じようにして前記セラミックス焼結体を巾木或いはケレン等によつて支持して固定する。必要によつてはセラミックス中空体の中空部分には砂を詰めて補強し、或いは予熱しておく。

このようにして製作した鋳型に溶融金属を鋳こんでセラミックス焼結体の外側に所望の金属の外殻を有する複合構造体を得る。冷却後、砂型を譲して鋳造品を取出すが、セラミックスよりも外殻

(11)

特開昭55-149178(4)
の金属の方が熱膨脹係数が大きいため内側のセラミックスには外側から一様に圧縮応力が作用した状態になる。これは圧縮応力には強いが、引張応力に弱いセラミックスにとつては好都合である。その上、高温の作動時にもとの圧縮応力が軽減することはあつても消滅するようなことはないからセラミックスと金属との剥離するおそれもない。

このように製作された内面にセラミックス層があり、その外側を金属が鋳ぐるんだ構造の複合耐熱構造体を熱機関の高溫ガスにさらされる部分等に使用すると、セラミックスが破損するおそれもなく、従来の耐熱金属を使用したものよりも更に高い温度で作動させることができるようになるので熱効率の向上が可能になり、或いは出力を増加させることが出来るようになる。

次に実施例について説明する。

実施例 1

ディーゼルエンジンの排気マニホールドのための試作品として、第3図に示す円管状のセラミックス焼結体2の外側を鋳鉄3で鋳ぐるんだセラミ

(12)

第 1 表

番号	原 料 粉 配合割合 (%)	焼結温度 (℃)	焼結体 気孔率 主成分 (密閉%)	複合 構造体 良否
1	Si ₃ N ₄ 88 Al ₂ O ₃ 12	1650	β'型	15 ○
2	Si ₃ N ₄ 66 Al ₂ O ₃ 24 AlN 10	1700	β'型	20 ○
3	Si ₃ N ₄ 40 Al ₂ O ₃ 30 15R型 30	1600	β'型	10 ○
4	Si ₃ N ₄ 5 Al ₂ O ₃ 5 AlN 10 15R型 80	1900	15R型	25 ○
5	Si ₃ N ₄ 40 Al ₂ O ₃ 50 AlN 10	1750	β'型	3 ×
6	Si 55 Al 10 Al ₂ O ₃ 35	1600	β'型	20 ○
7	Si 16 Al 44 Al ₂ O ₃ 40	1700	15R型	25 ○

(13)

(14)

れを生じた。従つて気孔率は5容積%以上とすることが必要であると認められる。

また表6～8においては欠陥のない複合構造体が得られたが、表9の場合は気孔率が3.7容積%と高過ぎて強度が不充分であつたために鈍ぐるみ冷却の過程でセラミックスに割れを生じたので、その他の実験データも加味して気孔率の上限は3.0%とするのが望ましいと考えられる。表10においては配合粉中の Al_2O_3 5%で、 Al 含有量が低かつたため鉄鉱で鈍ぐるむと溶融鉄鉱とセラミックスとの間に反応が起り、セラミックスの内減りが見られたのでセラミックスの Al が少なくとも5%以上になるように原料粉を配合する必要があると考えられる。

実施例2

第1表と同様に Si 55%、 Al 10%、 Al_2O_3 35%より成る混合粉に重量として0.8倍の水と各0.5%のアルギン酸ナトリウム及びポリビニルアルコールとを混合して攪拌して泥漿とし、石膏で作つた割り型に鍛込んで第5図に示す

3字挿入
[]

BEST AVAILABLE COPY

番号	原料粉配合割合(%)	焼結温度(℃)	焼結体主成分	気孔率(容積%)	複合構造体良否
8	β' 型 50 Si 25 Al 5 Al_2O_3 20	1550	β' 型	25	○
9	Al 65 SiO_2 35	1400	15R型	37	×
10	Si 95 Al_2O_3 5	1450	β' 型	25	×

このようにして得られたセラミックス中空成形体を通常の鋳型における中子のようにして砂型に組みこみ、型を約500℃に予熱しておいてほぼ1450℃の鉄鉱を鍛込み、第3回に示すセラミックスの外側を鉄鉱で鈍ぐるんだ構造の複合構造体を得た。

第1表において表1～4においては欠陥のない複合構造体が得られたが、表5の場合は気孔率が3容積%で示されるようにセラミックス焼結体の組織が緻密すぎたため鈍ぐるみの際に焼結体に割

(15)

焼結体7の
マニホールド用の成形体7を得た。これを乾燥後、
温風気流中で1400℃に10時間保持し、更に
1600℃まで昇温して、組織が殆んど β' 型 Si - Al - O - N の気孔率20容積%のセラミックス焼結体とした。これを砂型に組みこみ約500℃に予熱しておいて約1450℃の鉄鉱を鍛込んで鈍ぐるみ、第5図に示す複合耐熱構造体の排気マニホールドを得た。図中7は前記同様セラミックス焼結体、8は金属鈍ぐるみ層を示す。

このマニホールドをディーゼル・エンジンの排気マニホールドとして組込み、ガス温度を900℃まで上昇させても異常は認められなかつたが、通常の鉄鉱製のマニホールドでは同じ条件下で、著しい腐蝕と変形が認められた。

実施例3

強化珪素40%、アルミナ30%、15R型 Si - Al - O - N 30%をボールミルを用いて混合粉砕し、粒径1ミクロン以下の粒子が40%以上を占める粒度に調整した後、この混合粉に対して重量で1.5倍の水と1%のアルギン酸アンモニ

ウムを加えて攪拌して泥漿とした。この泥漿を実施例1と同様に石膏割り型に鍛込み、所要厚さに着色した後固化しない泥漿を排出して、第6～第11図に示す形状の分割片9～12を得た。

これら分割片を1300℃で仮焼結させて強度を持たせた後、超硬合金製のバイトを用いて加工を施して寸法・形状を整えた後、始めに使用したものと同様の泥漿を使用して4個の分割片9～12を一体構造に接着した。分割片9は過給機車室のガス出口部を、分割片10はガス入口部を、分割片11及び12は合体して翼車18周囲のガス流路部分を構成し、全体として過給機車室の内面が形成される。この成形体を1600℃で再度焼結し、 β' 型 Si - Al - O - N 化合物を主成分とし、気孔率20%の焼結体を得た。

このセラミックス焼結体13を第12図に示すように砂型14中に組み込み、約800℃に予熱しておいて、約1450℃のインコネルXをキャビティ15に鍛込んでセラミックス焼結体13を鈍ぐるみ、第13～14図に示すターピ過給機車

(17)

-505-

(18)

室16を得た。17は鋼ぐるみ金属層を示す。

このセラミックス・金属耐熱複合構造のターが過給機車室16は、1050°Cのガス温度での運転を行なつた後も異常は認められなかつたが、インコネルXのみにより製造された車室には、同じ条件で顯著な腐蝕と、変形が認められた。

以上説明したように本発明のセラミックスと金属の複合耐熱構造体は β' 型Si-Al-O-Nもしくは15R型Si-Al-O-Nセラミックス中空焼結体の外側に金属を鋼ぐるんであり、セラミックス構造体の引張り力に対して弱い欠点を外殻の金属で補強しているので強度が高く、耐熱衝撃性、耐食性、耐摩耗性の優れた耐熱構造体とすることができます。

本発明の β' 型Si-Al-O-Nセラミックスは一般式において $0.5 < Z < 4.5$ 、換言すればアルミニウムを5%以上含有するので、鉄、ニッケル等の溶融金属と反応しないから容易にこれらの金属で鋼ぐるむことができる。またセラミックス焼結体の気孔率を5~30容積%にしているので、

また、セラミックスを金属で鋼ぐるんでいるので金属の収縮により一樣な圧縮応力が内側のセラミックス焼結体に作用しているので作動温度が上昇しても剥離することがない。これを熱機関等の高溫部品に使用すれば高溫ガスに触れる構造体の内面が耐熱性のセラミックスなので外側の金属部が過度の高温になることなしに過給機車室等に使用でき、熱効率を上昇させることができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明に係るセラミックスの組成領域を示す状態図、第2図は本発明に係るセラミックス・金属複合構造体の製作工程を示すフローチート、第3図は本発明を適用して製作された耐熱複合構造体円管の一部破砕正面図、第4図は第3図の構造の内面をなすセラミックス成形体の泥焼成込みによる製作方法を説明するための縦断面図、第5図は本発明を適用して製作された排気マニホールドの一部破砕正面図、第6図は車室ガス出口

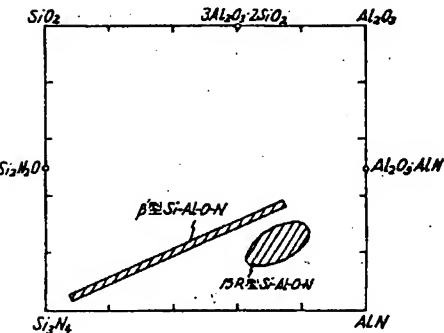
(19)

(20)

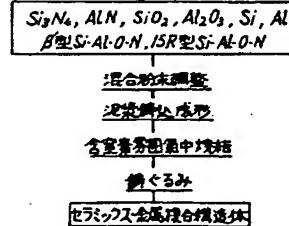
のセラミックス分割片の縦断面図、第7図は同じくガス入口のセラミックス分割片の縦断面図、第8図は同じくガス流路隔壁の半割れセラミックス分割片の縦断面図、第9図は第8図Ⅳ-Ⅳ断面図、第10図は同じく他の半割れセラミックス分割片の縦断面図、第11図は第10図Ⅴ-Ⅴ断面図、第12図は、鋼ぐるみ用鋳型図、第13図は製品過給機車室のガス出口方向の縦断面図、第14図は同じく第13図Ⅵ-Ⅵ断面図である。

- 1 …セラミックス・金属耐熱複合構造体、2、7、13…セラミックス焼結体、3、8…鋼ぐるみ鋼鉄、4…石膏鋳型、5…セラミックス成形体、6…排気マニホールド、9…ガス出口セラミックス分割片、10…ガス入口セラミックス分割片、11、12…ガス流路隔壁半割れセラミックス分割片、14…砂型(主型)、15…キャビティ、16…セラミックス・金属複合構造車室、17…鋼ぐるみ金属、18…異車

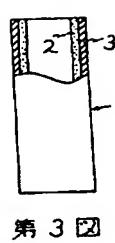
出願人代理人弁理士鶴志田次男



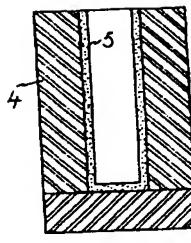
第1図



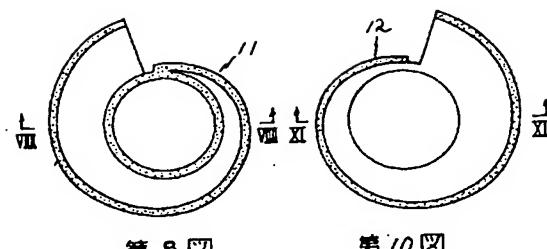
第2図



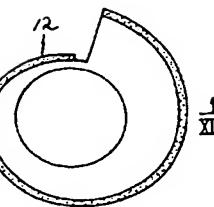
第3図



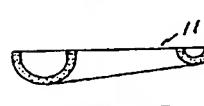
第4図



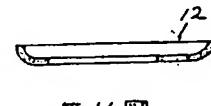
第8図



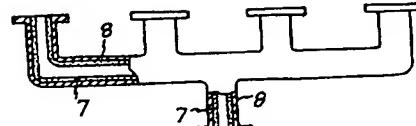
第10図



第9図



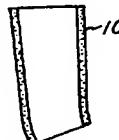
第11図



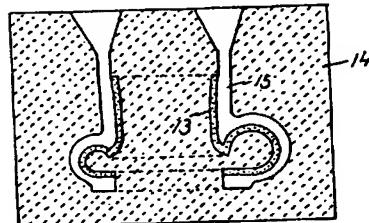
第5図



第6図



第7図



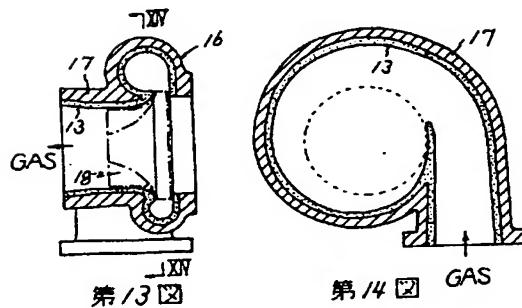
第12図

第1頁の続き

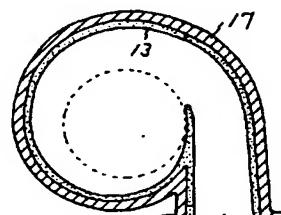
②発明者

栗田学

東京都江東区豊洲3丁目1番15
号石川島播磨重工業株式会社技
術研究所内



第13図



第14図